AUS DEM CHEMISCHEN LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT BRESLAU.

ÜBER
BASISCHE QUECKSILBERSALZE.

INAUGURAL-DISSERTATION

WELCHE NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

MIT GENEHMIGUNG

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. UNIVERSITÄT ZU BRESLAU

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

AM DIENSTAG DEN 7. JUNI 1904 UM 10 UHR VORMITTAGS

IN DER

AULA LEOPOLDINA

ÖFFENTLICH VERTEIDIGEN WIRD

ALVIN JOSEPH COX, M. A.

AUS SAN JOSE, CALIFORNIEN

OPPONENTEN:

HERR CAND. PHIL. W. FULDA,
HERR CAND. PHIL. HANS SCHÄFER.

LEIPZIG
DRUCK VON METZGER & WITTIG
1904.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548202_0010

MEINEN GELIEBTEN ELTERN

IN TREUEM GEDENKEN GEWIDMET.

Einleitung.

Bei einer Untersuchung, die E.M.K. folgender Ketten zu messen:

(1) $Hg \mid HgCrO_4$, 1 n. $CrO_3 \mid$ N.E. $= \pi$
(2) $Hg \mid HgCrO_4$, 0.1 n. $CrO_3 \mid$ N.E. $= \pi$
(3) $Hg \mid HgCrO_4$, 0.01 n. $CrO_3 \mid$ N.E. $= \pi$

stellte es sich als unmöglich heraus, ein Gleichgewicht des depolarisierenden $HgCrO_4$ mit einer bestimmten CrO_3-Konzentration zu erlangen. Es ergab sich nämlich, dafs beim Schütteln einer Lösung von bestimmten CrO_3-Gehalt mit $HgCrO_4$ als Bodenkörper, die CrO_3-Konzentration ab- oder zunahm, je nachdem die CrO_3-Konzentration gröfser oder kleiner als 0.7 n. war. Mit andern Worten, im Falle (2) u. (3) wurde der Bodenkörper $HgCrO_4$ nach folgender Gleichung unter Bildung eines basischen Salzes hydrolysiert

$$3\,HgCrO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows 3\,HgO.CrO_3 + 2(CrO_3.H_2O).$$

Da das zuerst gebrauchte Quecksilberchromat nicht rein war, sondern etwas basisches Salz, $3\,HgO.CrO_3$, enthielt, so war bei Kette (1) Gelegenheit gegeben, dafs sich unter dem Einflusse der starken CrO_3-Lösung mehr neutrales Salz bildete, entsprechend der Reaktion von rechts nach links bis zur Herstellung der Gleichgewichtskonzentration 0.7 n. CrO_3.

Wie wir später sehen werden, existiert nur ein basisches Salz, $3\,HgO.CrO_3$, und die Hydrolyse des Neutralsalzes $HgCrO_4$ unter dem Einflufs von H_2O verläuft nach folgender Gleichung in zwei Phasen.

(1) $3\,HgCrO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows 3\,HgO.CrO_3 + 2(CrO_3.H_2O)$
$3\,HgO.CrO_3 + H_2O \rightleftarrows 3\,HgO + CrO_3.H_2O.$

In der Literatur sind bisher eine gröfsere Anzahl basischer Salze angeführt, welche jedoch höchst unwahrscheinlich sind. Dammer[1] z. B. führt nicht weniger als sechs basische Quecksilberchromate an:

(1) $2\,HgO.CrO_3$
(2) $3\,HgO.CrO_3$
(3) $7\,HgO.2\,CrO_3$
(4) $4\,HgO.CrO_3$
(5) $5\,HgO.CrO_3$
(6) $6\,HgO.CrO_3$.

Aber die Existenz derartiger Salze ist schon in der älteren Literatur angezweifelt worden. So sagt z. B. Freese[2]: „Die Existenz eines $^2/_7$-chromsauren Quecksilberoxyds, das von Geuther[3] beschrieben worden, ist nach meiner Ansicht in Frage zu stellen".

So lange man keine Methoden hatte, um derartige Salze zu isolieren und als Individuen zu erkennen, konnte es geschehen, dafs man Gemische für homogene chemische Verbindungen ansah, und die Analyse solcher Gemische konnte Formeln liefern, welche dem Gesetze der multiplen Proportionen, wenn auch oft mit unwahrscheinlich hohen Molekularkoeffizienten, entsprachen.

Ein Mittel, um derartige Probleme zu lösen, ist, wie auch schon W. Lash Miller und Frank B. Kenrick[4] vor einigen Jahren gezeigt haben, die Anwendung der Phasenregel. Sie erlaubt nicht nur eine Klassifikation derartiger Salze, sondern sie gibt uns auch eine Methode zu ihrer Darstellung in reinem Zustande an die Hand.

Wir wollen die Phasenregel auf einen bestimmten Fall anwenden und benutzen sie in folgender Form:

$$\text{Komponenten} - \text{Phasen} + 2 = \text{Freiheiten}.$$

Das Gleichgewicht:

$$3\,HgCrO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows 3\,HgO.CrO_3 + 2(CrO_3.H_2O)$$

repräsentiert ein System von drei Komponenten, HgO, CrO_3, H_2O. Es mufs daher beim Vorhandensein von 4 Phasen in einem voll-

---

[1] Dammer, Handbuch der anorg. Chemie, Bd. 3, S. 584.

[2] *Pogg. Ann.* **140**, 82.

[3] *Ann. Chem. Pharm.* **106**, 244.

[4] *Trans. Roy. Soc. Canada* [2] **7** (1901), 35; *Journ. phys. Chem.* **7** (1903), 259.

ständigen Gleichgewichte sich befinden, und dies ist der Fall beim Vorhandensein von neutralem Salz, basischem Salz, Lösung und Dampf. Bei Festlegung über die Temperatur ist es invariabel, so dafs die Lösung eine bestimmte unveränderliche Zusammensetzung zeigen mufs.

Wenn wir zu dem 4-Phasen-Systeme Wasser hinzufügen, so kann sich also die Lösung nicht ändern, sondern es verändert sich vielmehr zunächst lediglich die Zusammensetzung des Bodenkörpers, welcher ein Gemisch von neutralem und basischem Salze ist, indem die relativen Mengen dieser beiden festen Phasen sich verschieben; und zwar nimmt die Menge des neutralen Salzes ab. Ist nun so das neutrale Salz und damit 1 Phase verschwunden, dann tritt eine Freiheit auf, das System ist univariant und wir können nun die Konzentration der Lösung so lange ändern, bis eine neue feste Phase erscheint. Als solche tritt in unserem Falle festes HgO auf, entsprechend der Gleichung

$$3\,HgO.CrO_3 + H_2O \rightleftarrows 3\,HgO + CrO_3.H_2O.$$

Man kann also bei allmählicher Verdünnung an der Konstanz der Lösungskonzentration erkennen, dafs zwei feste Phasen, d. h. zwei chemische Individuen am Boden liegen, und das Verdünnungsintervall, in dem die Lösungskonzentration variabel ist, kennzeichnet das Vorhandensein eines chemischen Individuums am Boden, so dafs man so die einzelnen Individuen systematisch aufsuchen und isolieren kann.

Um die existierenden basischen Salze unter Benutzung dieser Theorie festzustellen, wurden folgende Experimente mit $HgCrO_4$, $Hg(NO_3)_2$, $HgSO_4$, HgF_2, $HgNO_3$, Hg_2SO_4 ausgeführt.

Methode der Analyse.

Die basischen Salze des Quecksilbers sind im allgemeinen amorph und unlöslich; allein die Möglichkeit, sie durch Waschen mit H_2O zu reinigen, ist besonders wegen der Hydrolyse ausgeschlossen. Nur in speziellen Fällen, in denen die Zusammensetzung der Niederschläge durch solche Behandlung nur sehr langsam verändert wird, ist dies Verfahren erlaubt. Beim basischen Merkurichromat z. B. würde das Waschen mit Wasser nur einen unmerklichen Säureverlust zur Folge haben, während es bei Nitrat und Sulfat über-

haupt nicht anwendbar ist. Die Analyse ist mit keinen besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Es war vollständig genügend, eine gewisse Menge des Niederschlages herauszunehmen, bevor derselbe hydrolysiert zu werden begann. Er wurde entweder gar nicht gewaschen oder höchstens mit Säure von Gleichgewichtskonzentration. Darauf wurde er zwischen Fliefspapier abgepreſst und an der Luft oder, wenn er sich nicht veränderte, im Luftbade bei fast 100° getrocknet. Die Quecksilberbestimmungen wurden sämtlich elektrolytisch gemacht. Die allgemeine Methode war folgende. In eine 50 ccm Platin-Schale wurden 0.2 bis 0.5 g Hg-Salz hineingewogen und mit so wenig wie möglich ca. 10% HNO_3 versetzt. Häufig wurde auch an Stelle derselben die Säure des entsprechenden Salzes hinzugefügt. Dann wurde verdünnt und mit 0.1—0.2 A. bei gewöhnlicher Temperatur ca. 14 Stunden lang elektrolysiert. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde zunächst ohne Stromunterbrechung mit H_2O ausgewaschen und der Niederschlag noch einige Male mit H_2O nachgespült. Nach dem Ablaufen des Waschwassers wurde der Quecksilberniederschlag so weit wie möglich von den Wasserresten durch Filtrierpapier befreit und schliefslich im Exsikkator getrocknet.

CrO_3 wurde nach der wohlbekannten Methode durch Titrieren in H_2SO_4-Lösung gegen $FeSO_4$ bestimmt.

N_2O_5, SO_3 und F konnten der hydrolytischen Salzspaltung wegen einfach durch Titration gegen sehr verdünnte KOH (0.2—0.05 n.) vollständig gemessen werden. Die Genauigkeit dieser letzten Methode tritt bei einer Prüfung der Tabellen und Kurven dieser Abhandlung deutlich zu Tage. Wenn die Säurekonzentration einer Lösung, welche ein neutrales oder basisches Salz als Bodenkörper enthält, unterhalb eines gewissen Wertes, nämlich unterhalb des hydrolytischen Dissoziationsdruckes der Säure des Salzes, gehalten wird, dann wird das Salz vollständig in Säure und HgO gespalten. Es war daher erforderlich, die Titration mit sehr verdünnter KOH mit Phenolphthalein als Indikator I auszuführen. Es wurde Sorge getragen, dafs die Hydrolyse eine vollständige war, und dementsprechend wurden auch gut übereinstimmende Resultate erhalten.

I. Merkurisalze.

a) $HgCrO_4$.

Zur Darstellung des neutralen Merkurichromats $HgCrO_4$ wurde HgO mit demselben Gewichte CrO_3 und Wasser gekocht nach einer

Vorschrift von Geuther[1]. Das Produkt wurde durch einen Goochtiegel abfiltriert und mittelst Durchsaugens von Luft getrocknet. Nach gutem Durchmischen ergab eine quantitative Analyse folgende Werte.

Gef. 33.36% 33.40% CrO_3
66.6 % HgO als Rest.

66.6% HgO entspricht nach der Formel $HgCrO_4$ 30.9% CrO_3, so dafs der Rest von 2.5% als freie CrO_3 aufzufassen ist.

Die stufenweise Hydrolysierung der Neutralsalze wurde im Schüttelthermostaten ausgeführt und zwar, wenn nicht anders bemerkt, bei 50°.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

W = Menge des Wassers, welche in die Flasche hineingegeben wurde,
t = Zeit des Schüttelns in Tagen.
G = Anzahl der Kubikzentimeter Lösung, welche zur Analyse herausgenommen wurden.
R = Überbleibende Quantität der Lösung, welche dann wiederum verdünnt wird.
n = Titer von 1 ccm Lösung in Kubikzentimeter 0.1 n. FeSO resp. $^1/_1$ n. KOH.
m = Anzahl Mole Säure pro Liter.
Hg = g Quecksilber in 1 ccm. Lösung.
Hg′ = Mol Quecksilber pro Liter.
q = Verhältnis von HgO und Säurerest im Bodenkörper.

Von den analysierten Salze (mit 33.4% CrO_3, 66.6% HgO) wurden 38.085 g in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

(S. Tabelle I, S. 10.)

Wenn wir annehmen, dafs in den Versuchen 1, 2, 3, 4 je dieselbe Hg-Menge in die Lösung übergegangen war, wie in 5, was theoretisch notwendig ist, so ergibt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers, nachdem er aufgehört hat CrO_3 abzuspalten, indem

[1] Geuther, *Ann. d. Chem.* **106**, 244. Nach der Theorie sieht man leicht ein, dafs eine rationelle Vorschrift nur die Bedingung enthalten sollte, nicht mehr Wasser zu nehmen, als dafs die übrig bleibende CrO_3 eine mindestens 0.7 n. CrO_3-Lösung bildet (s. S. 5).

Tabelle I.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	q HgO : CrO_3	
1	20	6	10	10	22.25 22.23	0.74	—	0.0745	3 : 2.876	2 feste Phasen in wechselndem Mengenverhältnis am Boden
2	20	1	20	10	22.01 22.03	0.73	—	0.0745	3 : 2.522	
3	30	1	20	20	20.40 20.52	0.69	—	0.0745	3 : 1.990	
4	20	2	10	30	20.85 20.87	0.70	—	0.0745	3 : 1.64	
5	10	2	10	30	21.95 21.95	0.73	0.0149	0.0745	3 : 1.460	
6	10	2	10	30	21.07 21.07	0.706	0.0149	0.0745	3 : 1.28	
7	10	2	10	30	21.52 21.45	0.72	0.0148	0.074	3 : 1.09	
8	10	3	10	30	19.18 19.18	0.64	0.0121	0.0605	3 : 1.00	1 feste Phase konstanter Zusammensetzung am Boden
9	10	2	10	30	14.18 14.17	0.475	0 070	0.035	3 : 1.00	
10	10	2	10	30	10.52 —	0.356	—	—	3 : 1.00	
11	25	5	10	45	6.44 6.45	0.216	0.0078	0.0039	3 : 1.00	
12	70	14	10	—	2.77 —	0.093	—	—	3 : 1.00	

flüssige Phase konstant[1] / flüssige Phase variabel

[1] Die n- resp. m-Werte sind ein wenig schwankend, in deutlicher Abhängigkeit von t: das hydrolytische Gleichgewicht stellt sich offenbar erst ziemlich langsam ein, da ein fester Stoff beteiligt ist.

man von der ursprünglich angewandten Menge festen Salzes die herausgelösten Quanta von CrO_3 und HgO abzieht, zu

$$HgO = 86.3\,\%$$
$$CrO_3 = 13.7\,\%,$$

was mit der Formel $3HgO.CrO_3$ gut übereinstimmt. Nach dem letzten Versuche 12 wurde die Mutterlauge abgegossen, der Bodenkörper zwischen Fliefspapier abgepreſst und im Luftbade bei 50° getrocknet. Eine Analyse dieses Salzes ergab:

$$Hg = 79.4, \text{ resp. } HgO = 85.75$$
$$CrO_3 = 13.95.$$

In einer zweiten Versuchsreihe wurden von dem oben analysierten Salze 25.00 g in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle II.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	q HgO : CrO_3	
1	28.3	0.5	18.3	10	20.86 20.84	0.6985	—	0.0745	3 : 2.49	2 feste Phasen in wechselndem Mengenverhältnis
2	10	2	10	10	21.51 21.50	0.720	—	0.0745	3 : 2.22	
3	10	1	10	10	22.02 22.05	0.737	—	0.0745	3 : 1.95	
4	10	1	10	10	20.85 20.84	0.698	—	0.0745	3 : 1.68	
5	10	3	5	15	21.01 21.03	0.705	—	0.0745	3 : 1.39	
6	10	2	10	15	21.40 21.38	0.716	0.0149	0.0745	3 : 1.15	
7	10	2	5	20	17.30 17.28	0.58	0.0102	0.051	3 : 1	1 feste Phase konstanter Zusammensetzung am Boden
8	10	2	5	25	11.12 11.07	0.371	0.0045	0.0225	3 : 1	
9	5	4	5	25	9.14 9.14	0.306	0.0030	0.015	3 : 1	
10	5	2	5	25	7.59 7.58	0.254	0.0024	0.012	3 : 1	
11	15	2	10	30	4.59 4.57	0.154	0.00072	0.0036	3 : 1	
12	60	3	40	50	1.33 1.30	0.0440	0.0002	0.001	3 : 1	
13	50	3	75	25	0.43 0.43	0.0144	0.0001	0.0005	3 : 1	
14	75	3	70	35	0.14 0.139	0.0047	0.00003	0.00015	3 : 1	
15	70	5	105	0	0.042 0.0404	0.00137	—	—	3 : 1	
16	110	2	110	0	0.0036 0.0036	0.000121	—	—	3 : 0.9994	2 feste Phasen
17	110	3	—	—	0.0036 —	0.000121	—	—	3 : 0.9988	

Auch aus diesen Versuche ergibt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers aus Versuch 15, berechnet aus der angewandten und den herausgelösten Quantitäten, zu

$HgO = 86.4\,\%$
$CrO_3 = 13.5\,\%$.

Eine direkte Analyse des Bodenkörpers nach Beendigung des Versuches 15 ergab die Werte

$Hg = 79.3\,\%$, resp. $HgO = 85.6\,\%$
$CrO_3 = 13.25\,\%$ $13.37\,\%$.

Um eine etwas sorgfältigere Untersuchung des Gleichgewichtes:

$$3\,HgO.CrO_3 + H_2O = 3\,HgO + CrO_3.H_2O$$

auszuführen, wurde folgender Versuch gemacht.

Von dem analysierten Salze (s. S. 9) wurden 19.0425 g in eine 100 ccm-Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle III.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	q $HgO : CrO_3$	
1	110	4	100	10	flüss. Phase variabel: 10.97, 11.01	0.37	0.0090	0.045	3 : 1.00	1 feste Phase konstanter Zusammensetzung am Boden
2	100	7	100	10	1.026, 1.026	0.0342	—	—	3 : 1.00	
3	500	3	450	60	0.0216, 0.0208	0.00071	—	—	3 : 1.00	
4	450	3	500	10	flüss. Phase konst.: 0.0036, 0.0040	0.00013	Unbestimmbar wenig		3 : 0.998	2 feste Phasen in wechselndem Mengenverhältnis am Boden
5	500	5	—	—	0.0045, 0.0046	0.00015			3 : 0.962	
6	—	14	50	—	0.0040	0.00013			3 : 0.950	
7	—	14	20	—	0.0035	0.00012			3 : 0.807	
8	—	5	40	—	0.0040	0.00013			3 : 0.643	
9	—	3	80	—	0.0046	0.00015			3 : 0.429	

In den Versuchen 6, 7, 8, 9 wurde das Gleichgewicht nicht wie bisher durch Hydrolyse, sondern durch Schütteln von HgO und CrO_3 in den angegebenen Verhältnissen erreicht. Die Zeit, welche bei diesen letzten Versuchen zur Erreichung des Gleichgewichtes notwendig war, ist ungefähr proportional dem Verhältnisse $HgO : CrO_3$, und zwar deshalb, weil sich eine Schicht basischen Salzes um die

HgO-Körner herumlegt und so die chemische Einwirkung verzögert.

Nach Versuch 3 wurde etwas Bodenkörper herausgenommen und wie oben analysiert.

$$Hg = 79.25\,\% \text{ resp. } HgO = 85.5\,\%.$$

Es wurde nun der Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht

$$3\,HgCrO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows 3\,HgO.Cr.O_3 + 2(CrO_3.H_2O)$$

untersucht und es ergab sich, wie vorauszusehen war, dass die Hydrolyse mit steigender Temperatur stark zunimmt.

A. bei 25°.

Von dem analysierten Salze wurden 10.6 g in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle IV.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	q HgO : CrO_3	
1	25	14	5	20	13.50 13.60	0.456	0.0071 0.0071	0.0355	3 : 1.88	2 feste Phasen am Boden in wechselndem Mengenverhält.
2	25	6	5	40	13.58	0.456	0.0068	0.034	3 : 1.26	
3	10	3	2	48	11.84 11.98	0.400	—	—	3 : 1.00	1 feste Phase am Boden.

Der Bodenkörper wurde mit 0.1 n.-CrO_3 Lösung ausgewaschen, abgepresst und an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab folgende Werte:

$$Hg = 78.75\,\% \text{ resp. } HgO = 85.0\,\%.$$

B. bei 15°.

Von dem analysierten Salze wurden 12.4 g in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten, welche uns eine geringere Hydrolyse als bei 25° anzeigt.

Tabelle V.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	q HgO : CrO_3	
1	50	3	15	35	10.72 10.73	0.359	0.0041?	0.02	3 : 1.52	2 feste Phasen am Boden

Um zu zeigen, dafs die Zusammensetzung dieses basischen Salzes von der Temperatur unabhängig ist, wurde folgender Versuch gemacht.

10 g $HgCrO_4$ wurden mit 50 ccm H_2O sechs Stunden lang am Rückflufskühler gekocht. Der Bodenkörper wurde dann mit kochender 0.1 n. CrO_3-Lösung ausgewaschen, die stark genug war, um eine Hydrolyse des basischen Salzes zu verhindern, aber nicht stark genug, um Neutralsalz zu bilden.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab: Hg = 79.45 % resp. HgO = 85.8 %, ein Resultat, welches mit den bei 25° und bei 50° gefundenen Werten genügend übereinstimmt.

Das basische Merkurichromat, dem also die Formel $3HgO.CrO_3$ zukommt, ist ein dunkelrotes Pulver. In folgender Tabelle gebe ich eine Zusammenstellung der Werte, welche uns die Zusammensetzung dieser Verbindung anzeigt.

Tabelle VI.

	Ber. für $3HgO.CrO_3$	Aus Tab. I bei 50°		Aus Tab. II bei 50°		Aus Tab. III bei 50°		Aus Tab. IV bei 25°		Bei 100°
			von[1] d. Verdünng.		von[1] d. Verdünng.					
Hg, nach Analyse		79.4		79.3		79.3		78.75		79.45
HgO (ber.)	86.65	85.75	86.3	85.6	86.4	85.5		85.0		85.8
CrO_3 (ber.)	13.37	—	13.7	—	13.5	14.5				14.2
CrO_3 (gef.)		13.95		13.3						

[1] Wie berechnet.

Wenn wir die Resultate in Form von Kurven darstellen, so liefern uns die Tabellen I, II, III, IV, V folgende Figur.

Die vorhergehenden Experimente zeigen, dafs nur ein einziges basisches Merkurichromat als chemisches Individuum existiert. Seine Zusammensetzung entspricht ganz gut der theoretischen Formel $3HgO.CrO_3$ und den Analysen, welche seiner Zeit von Freese ausgeführt worden waren. Es ist vielleicht interesant, darauf hinzuweisen, dafs wegen der Hydrolyse das basische Salz eine saure Lösung zum Gleichgewicht erfordert.

Die früher gefundenen basischen Chromate, welche man durch Behandlung von $HgCrO_4$ oder $3HgO.CrO_3$ mit heifsem H_2O oder mit heifser KOH erhalten hat, lassen sich nun an der Hand unserer

Versuche erklären. Die Produkte, welche man nach diesen Verfahren erhält, sind im allgemeinen Gemische zweier einheitlicher Salze, nämlich von $HgCrO_4$ und $3HgO.CrO_3$ oder von $3HgO.CrO_3$ und HgO.

Der „hydrolytische Dissoziationsdruck“ des CrO_3 aus den Quecksilberchromaten ist ziemlich bedeutend. Vermindern wir also

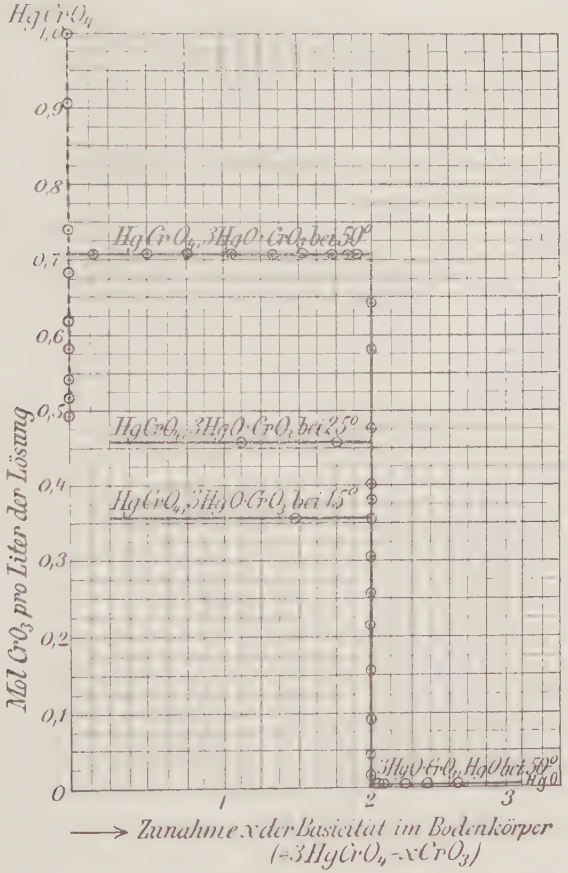

Fig. 1.

denselben in der Lösung durch Zufügen von H_2O oder KOH, so mufs etwas CrO_3 abgespalten werden und ein Produkt zurückbleiben, welches ärmer an CrO_3 ist.

Es ist demnach erklärlich, dafs die Zusammensetzung des Niederschlages auch von der Dauer des Auswaschens abhängt, und dafs die früheren Forscher Resultate erhalten konnten, welche sie

zu Schlüssen auf angebliche Verbindungen verführten. Ferner erklärt es sich, warum fast niemals zwei Produkte von derselben Zusammensetzung erhalten werden konnten.

Auf gleiche Weise lassen sich höchst wahrscheinlich noch eine sehr grofse Anzahl anderer basischer Salze, welche in der Literatur erwähnt sind, zurückführen auf Gemische einer geringen Anzahl chemischer Individuen.

Bisher wurde keine Rücksicht genommen auf die mögliche Existenz von labilen Zuständen. Es waren jedoch Anzeichen vorhanden, dafs das neutrale $HgCrO_4$ vor dem Abspalten von CrO_3 einen derartigen Zustand annehmen konnte. Eine besondere Untersuchung bestätigte auch diese Annahme.

58.0 g $HgCrO_4$, welches, wie wir gesehen hatten, 2.54 % oder 1.474 g CrO_3 Überschufs enthält, wurde in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Dann wurde noch reichlich CrO_3 (3.55 g) hinzugefügt, um den „hydrolytischen Dissoziationsdruck“ des CrO_3 aus dem Neutralsalze zu überschreiten.

Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

(S. Tabelle VII, S. 17.)

Versuche 1—9 werden durch Figur I erläutert, in welcher die Punkte auf der Vertikalachse den Molgehalt der Lösung an CrO_3 darstellen.

Es ist bisher gezeigt worden, dafs nur ein einziges basisches Merkurichromat existiert, und aus den Tabellen geht ferner hervor, dafs das neutrale Salz im Gleichgewichte mit einer sauren Lösung steht, und man kann daher auch umgekehrt sagen, dafs diese Salze zu ihrer Bildung stets saure Lösungen erfordern.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist es interessant, das Verhältnis von Kaliummono- und -dichromat zu diesem basischen Salze zu betrachten.

Läfst man Kaliummonochromat auf HgO einwirken, so tritt keine Reaktion ein. Hingegen bei Einwirkung auf Merkurisalze entsteht ein basisches Produkt. Das ist auch leicht erklärlich. Im letzteren Falle nämlich ist das Quecksilbersalz etwas hydrolysiert und die so entstehende freie Säure macht aus dem Chromat die schwache CrO_3 frei. Sobald nun die CrO_3-Konzentration so stark wird, dafs sie den „hydrolytischen Dissoziationsdruck“ überschreitet, mufs sich basisches Quecksilberchromat bilden.

Tabelle VII.

Nr.	W	t	G	R		n	m	Hg	Hg′	q HgO : CrO_3		
1	50	3	5	45	↓ flüssige Phase variabel ↑	30.00 30.02	1.006	0.0203	0.1	3 : 3	stabil	↓ 1 feste Phase konstanter Zusammensetzung am Boden ↑
2	5	1	5	45		27.08 27.04	0.907	0.0185	0.092	3 : 3		
3	10	1	5	50		22.10 22.12	0.740	0.0145	0.072	3 : 3		
4	5	1	5	50		20.46 20.32	0.683	0.0142	0.071	3 : 3	labil	
5	5	2	5	50		18.54 18.42	0.620	0.0132	0.066	3 : 3		
6	5	2	5	50		17.40 17.42	0.583	0.0122	0.061	3 : 3		
7	5	1	5	50		16.30 16.28	0.546	0.0111	0.055	3 : 3		
8	5	1	5	50		15.56 15.60	0.522	0.0101	0.050	3 : 3		
9	5	1	5	50		14.94 14.88	0.499	0.0098	0.049	3 : 3		
10	16	3	6	60	↓ flüss. Phase konstant ↑	21.84 21.92	0.733	0.0130	0.065	3 : 2.52		2 feste Phasen am Boden in wechselndem Mengenverhältnis
11	0	2	10	50		21.30 21.24	0.713	0.0142	0.071	3 : 2.46		
12	25	2	5	70		21.14 21.18	0.708	—	—	3 : 2.06		

Kaliumbichromat andererseits verwandelt sowohl HgO als auch dessen lösliche Salze in basisches Chromat. So resultiert z. B. aus $Hg(NO_3)_2$ ein Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$Hg = 79.2\,\% \text{ resp. } HgO\ 85.4$$
$$Cr_2O_3 = 7.62\,\% \text{ resp. } CrO_3\ 14.65.$$

Es ist also zweifellos, dafs hier das basische Salz $3\,HgO.CrO_3$ vorliegt.

Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, dafs bei Anwendung von Monochromat, die nach der Tabelle erforderliche Gleichgewichtskonzentration des CrO_3 nicht erreicht wird, welche das Auftreten des basischen Salzes bedingt, während beim Bichromat dieser Wert 0.000134 überschritten wird. Jedoch ist er nicht so grofs, um das Auftreten des neutralen Salzes zu veranlassen, d. h. < 0.7 n.

b) $Hg(NO_3)_2$.

Das Kahlbaumsche Präparat, welches ich Anfangs brauchen wollte, erwies sich als ein Gemisch von neutralem und basischem Merkurinitrat.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:		Ber. für $Hg(NO_3)_2$:
Hg	71.8	71.6	61.8 %
NO_3	24.94	25.08	
H_2O	0.75 (als Diff.).		

Diese Analyse entspricht einem Gemische mit ungefähr:

60.0 % $3HgO.N_2O_5$
34.0 % $Hg(NO_3)_2$
6.0 % $Hg(NO_3)_2.H_2O$.

Das reine $Hg(NO_3)_2$ wurde folgendermafsen dargestellt.

Eine kleine Menge 50 %iger HNO_3 wurde mit Kahlbaumschen „Merkurinitrat“ gesättigt und bei 18° unter vermindertem Druck eingeengt. Es hatten sich lange, durchscheinende Kristalle gebildet, welche aus der Mutterlauge möglichst vollständig herausgenommen und zwischen Fliefspapier abgepreſst wurden. Die Kristalle werden an der Luft rasch feucht. Wenn sie zum Teil so in Lösung gegangen waren, wurden sie nochmals abgetrocknet und analysiert.

Gefunden:		Ber. für $Hg(NO_3)_2.H_2O$:
Hg	58.3	58.5
NO_3	36.54	36.25
H_2O	5.16 (als Diff.)	5.27
	100.00	100.00

Dieses Salz stimmt in seinen Eigenschaften mit dem im Dammer[1] beschriebenen Quecksilbernitrat überein, dem er jedoch die Formel $Hg(NO_3)_2.{}^1/_2H_2O$ gibt.

Dieses Salz ist aufserordentlich löslich in H_2O und seine gesättigte Lösung ist ein dicker Sirup.

[1] Dammer l. c., II. 2, S. 912.

Tabelle VIII.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	q $HgO : N_2O_5$	
1	0.7	4		10	18.77 18.66	18.71	1.7198 1.7132	8.585	3 :⟨3,⟩1	2 feste Phasen am Boden
2	1.0	2	4	7	16.54 16.50	16.52	1.6471	8.235	3 : 1.00	← 1 feste Phase konstanter Zusammensetzung am Boden →
3	5.0	5	3	9	9.70 9.60	9.65	0.9031	4.515	3 : 1.00	
	Von Kahlbaums „Merkurinitrat“ wurden 117.3 g in eine 250 ccm Flasche hineingewogen									
4	200	2	80	120	1.348 1.351	1.35	0.12365	0.6182	3 : 1.00	
5	130	2	140	110	0.648 0.644	0.646	0.05916 0.05915	0.2958	3 : 1.00	
6	152	3	150	112	0.283 0.283	0.283	0.02506 0.02503	0.1252	3 : 1.00	
7	150	8	150	112	0.122 0.123	0.122 (labile)	0.01097 0.01083	0.0545	3 : 1.00	
8	150	3	50	212	0.154 0.154	0.154	0.01351 0.01313	0.0675	3 : 0.908	← 2 feste Phasen am Boden in wechselndem Mengenverhältnis →
9	0	30			0.159 0.160	0.159	0.01401	0.0700	3 : 0.900	
10		30			0.156 0.156	0.156	0.01382	0.0691	3 : 0.530	
11		30			1.159 0.1584	0.158	0.01406	0.0703	3 : 0.325	
12		3			0.1158 0.1153	0.116	0.00989	0.0494	3 : 0.000	1 feste Phase am Boden
13		3			0.0723 0.0722	0.072	0.00613	0.0306	3 : 0.000	

Von dem analysierten Salze ($Hg(NO_3)_2.H_2O$) wurden 47 g in eine 100 ccm Flasche hineingewogen. Die Resultate und Daten sind in obiger Tabelle enthalten.

Bei Versuch 10 und 11 wurden bestimmte Mengen HgO und HNO_3 zusammengeschüttelt, um das Gleichgewicht auch von der anderen Seite her zu erreichen. Wenn dieses eingetreten war, wurde die Zusammensetzung des Bodenkörpers aus der Menge HNO_3 berechnet, welche aus der Lösung verschwunden war.

Versuch 12 und 13 zeigen uns, dafs unterhalb einer gewissen HNO_3-Konzentration kein basisches Salz gebildet wird, sondern HgO am Boden bleibt und nur etwas HgO in Lösung geht.

In Versuch 12 zeigte die Lösung bei ihrer Titration gegen KOH den Titer 0.1158 n. Es wurden darauf 2.75 g HgO hinzugefügt und noch drei Tage lang geschüttelt. Diese Lösung zeigte jetzt den Titer 0.1153 n. Diese minimale Differenz ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dafs das hinzugefügte HgO eine Spur KOH absorbiert enthielt, wodurch etwas HNO_3 neutralisiert wurde. Auf gleiche Weise erklären sich die beiden Werte in Versuch 13, in welchem der Titer der Lösung von 0.0723 n. nach dreitägigem Schütteln mit 2.1 g HgO nur auf 0.0722 n., also um 0.0001 n. zurückgegangen war.

Aus den Daten der Tabelle VIII. läfst sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers nach dem Verschwinden des neutralen Salzes und vor dem Auftreten des Quecksilberoxyds nach Versuch 7 berechnen.

$$Hg = 79.4\,\%$$
$$NO_3 = 16.35\,\%.$$

Nach Versuch 3 wurde der Bodenkörper mit verdünnter HNO_3 ausgewaschen. Diese HNO_3 war vorher mit HgO gesättigt, so dafs sie auch mit dem basischen Salze im Gleichgewicht stand. Ihr Titer war 1 ccm = 0.159 n. KOH. Darauf wurde der Bodenkörper zwischen Fliefspapier abgepreſst und dann eine zeitlang an der Luft und schliefslich im Luftbade bei 95° getrocknet. Bei dieser Temperatur tritt kein merklicher Verlust ein. Die Analyse ergab:

$$Hg = 78.75 \quad 78.75 \quad 78.7\,\%$$
$$NO_3 = 16.25\,\%.$$

Für das Salz $3HgO.N_2O_5$ ergibt sich:

Theoretisch:		Aus Tabelle VIII:	Direkt Gef.:
Hg	79.4	79.4	78.75 %
NO_3	16.4	16.35	16.25 %.

Dieses basische Salz ist ein schweres, weifses Pulver.

Versuch 7 entspricht einem labilen Zustande der Lösung.

Bei $HgCrO_4$ haben wir diesen Zustand für die Lösungen des neutralen Salzes kennen gelernt. Wie wir hier sehen, kann diese Erscheinung auch bei basischen Salzen eintreten.

Es sollte nun untersucht werden, wie weit die Lösung verdünnt werden kann, ohne dafs HgO im Bodenkörper auftritt. Zu

diesem Zwecke wurde nach Versuch 9, Tabelle VIII, das Volumen durch Hinzufügen von HNO_3 auf 225 ccm aufgefüllt. Bei weiterer Verdünnung ergab sich:

Tabelle IX.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	$\frac{q}{HgO : N_2O_5}$	
1	225	3	60	165	0.261	0.261			3 : 1.0	1 feste Phase konstanter Zusammensetzung am Boden
2	100	1	65	200	0.1623 0.1627	0.1625			3 : 1.0	
3	65	2	85	180	0.123 0.123	0.123			3 : 1.0	
4	50	1	50	180	0.0963 0.0965	0.0964			3 : 1.0	labil
5	50	1			0.156	0.156			3 : 0.96	2 feste Phas. am Boden

In Versuch 5 wurde, als H_2O von 15° hinzugefügt war, anfangs keine Hydrolyse bemerkt. Als jedoch bei 25° geschüttelt wurde, erschien HgO als neue Phase. Aus diesem Versuche kann man wohl den Schlufs ziehen, dafs, wenn eine metastabile Grenze[1] existiert, sie dicht bei diesem Werte liegen mufs, und zwar ergibt er sich aus der Verdünnung des Versuches 4 zu 1 ccm = 0.0754 n. KOH.

Die Gleichgewichte:

$$3\,Hg(NO_3)_2.H_2O + H_2O \rightleftharpoons 3\,HgO.N_2O_5 + 4\,HNO_3,$$
$$3\,HgO.N_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons 3\,HgO + 2\,HNO_3.$$

Verschieben sich natürlich mit der Temperatur und die Gröfse und Richtung dieser Änderung kann man aus folgenden Tabellen ersehen:

1. Für 15°.

Tabelle X.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	$\frac{q}{HgO : N_2O_5}$	
1		3			17.93 17.93	17.93	1.6342 1.6348	8.172	3 : ⟨3,⟩1	2 feste Phas. am Boden
		—			—	—	—	—	3 : 1	1 feste Phase am Boden
2		8			0.136 0.135	0.13	0.01162 0.01159	0.058	3 : 0.97	2 feste Phas. am Boden

[1] Morse und Pierce, *Zeitschr. phys. Chem.* **45**, 589. — G. Jaffe, *Zeitschr. phys. Chem.* **43**, 565.

Tabelle X (Fortsetzung).

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	q $HgO : N_2O_5$	
3		3			0.1158 0.1153	0.1155	0.00998	0.0499	3 : 0.0	← 1 feste Phase am Boden →
4		3			0.0723 0.0723	0.0723	0.00604 0.00610	0.0303	3 : 0.0	

2. Für 50°.

Tabelle XI.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	q $HgO : N_2O_5$	
1		4			0.2845 0.283	0.284	0.02457 0.02446	0.1226	3 : 3	2 feste Phasen am Boden
2		2			0.231 0.230	0.231	—	—	3 : 0.0	1 feste Phase am Boden
3		3			0.1158 0.1154	0.1156	0.00989	0.0494	3 : 0.0	
4		3			0.0723 0.0723	0.0723	—	—	3 : 0.0	

Die Resultate aus den Tabellen VIII, IX, X und XI werden in folgender Kurventafel noch einmal anschaulich zusammengestellt.

Aus der Kurve ersieht man, dafs bei 25° neutrales und basisches Quecksilbernitrat im Gleichgewichte stehen mit einer Lösung, welche 18.715 n. ist in Bezug auf NO_3, welche sowohl aus HNO_3, wie auch aus Merkurinitrat stammt.

Wieviel davon freie HNO_3 ist, läfst sich nicht ohne weiteres feststellen, da viel NO_3 in Gestalt von teils neutralem, teils basischem Hg-Salz vorhanden ist, deren Konzentrationsverhältnis unbekannt ist. Es ist aber ein Säureüberschufs vorhanden, selbst wenn alles Salz als das nitratreichste angenommen wird.

Bei 15° entspricht diesem Gleichgewichte eine Totalkonzentration der $(H, Hg^1/_2)NO_3$ von 17.93 n.

Dem Gleichgewichte zwischen HgO und dem basischen Salze entspricht:

bei 50° eine Konzentration des $(H, Hg^1/_2)NO_3$ 0.284 n.
„ 25° „ „ „ $(H, Hg^1/_2)NO_3$ 0.159 n.
„ 15° „ „ „ $(H, Hg^1/_2)NO_3$ 0.136 n.

Mit anderen Worten, die Existenz von HgO allein als Bodenkörper bei den angegebenen Temperaturen ist nach oben begrenzt durch die angeführten NO_3-Konzentrationen der Lösung. In verdünnteren HNO_3-Lösungen wird HgO gelöst, ohne dafs sich ein festes Salz abscheidet.

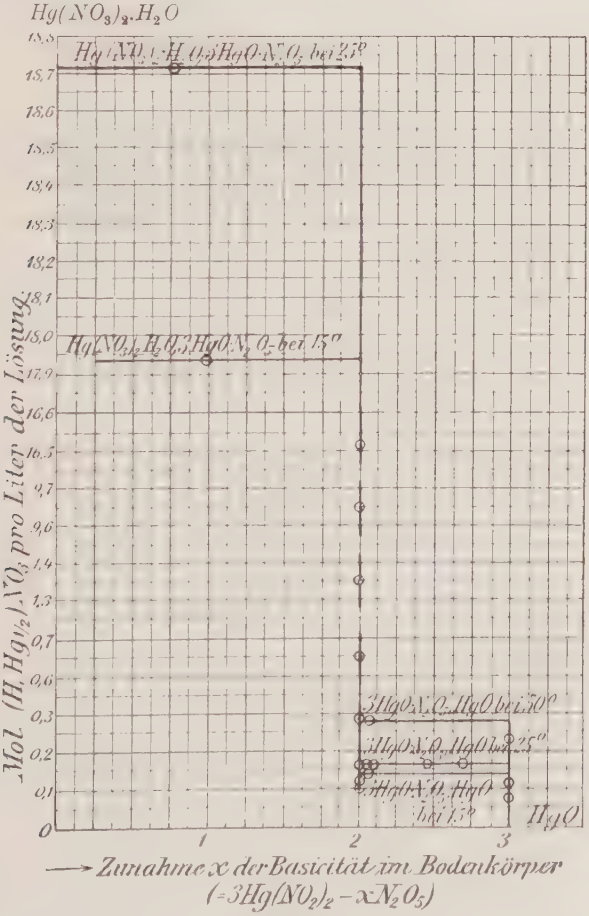

Fig. 2.

Die Grenzen des basischen Salzes $3HgO.N_2O_5$ sind gegeben:

bei 25° durch 18.715 n. und 0.159 n.
„ 15° „ 17.930 n. „ 0.136 n.

c) $HgSO_4$.

Reines neutrales $HgSO_4$ wurde hergestellt, indem metallisches Quecksilber wiederholt mit konzentrierter H_2SO_4 so lange eingedampft wurde, bis alles in Merkurisulfat verwandelt war. Das Produkt wurde dann durch 7 n. H_2SO_4 auf dem Goochtiegel rasch ausgewaschen und so lange abgesogen, bis es vollständig trocken war.

89.2 g dieses Salzes wurden in eine 100 ccm Flasche hineingewogen und wie in den anderen Fällen geschüttelt und zwar bei 25°. Die Resultate und Daten sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle XII.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	q HgO : SO_3	
1	50	30	25	25	6.88 6.87	3.435	0.2201 0.2208	1.102	3 : 1.48	2 feste Phasen am Boden
2	35	3	40	20	4.65 4.66	2.327	0.2121 0.2120	0.060	3 : 1.00	1 feste Phase konstanter Zusammensetzung am Boden
3	45	2	4	61	1.434	0.717	0.03952	0.1976	3 : 1.00	
4	50	2	108	3	0.792 0.784	0.398	0.01958	0.0979	3 : 1.00	
5	100	8	100	3	0.0257 0.0259	0.0129	0.00016 0.00011	0.0007	3 : 1.00	
6	100	2	100	3	0.00648 0.00648	0.00324	—	—	3 : 1.00	
7	100	4	103	0	0.00594 0.00604	—	—	—	3 : 1.00	
8	100	4	75	25	0.0013	0.00065	—	—	3 : 0.999	2 feste Phasen am Boden in wechselnd. Mengenverh.
9		3			0.0012	0.0006	0.00003	0.00015	3 : 0.993	
10		3			0.0013	0.00065	—	—	3 : 0.883	

Die Versuche 9 und 10 wurden angestellt, indem HgO und H_2SO_4 in dem angegebenen Verhältnisse zusammen geschüttelt wurden, um das Gleichgewicht auch von der anderen Seite her zu erreichen.

Die Zusammensetzung des basischen Salzes, welches ein sehr schweres lebhaft zitronengelbes Pulver ist, wurde durch Analyse und Berechnung, wie folgt, gefunden.

	Berechnet für $3HgO.SO_3$*	Berechnet aus Tabelle XII	Direkt Gefunden I	II
Hg	82.4	81.85	81.53	81.85
HgO	89.0	88.5	88.5	
SO_3	11.0	11.65	11.24	

* Dieses Salz ist unter den Namen Turbith oder Turpethum minerale bekannt.

Wenn wir die Resultate in Form einer Kurve darstellen, so liefert uns die Tabelle XII eine Kurve von folgender Gestalt.

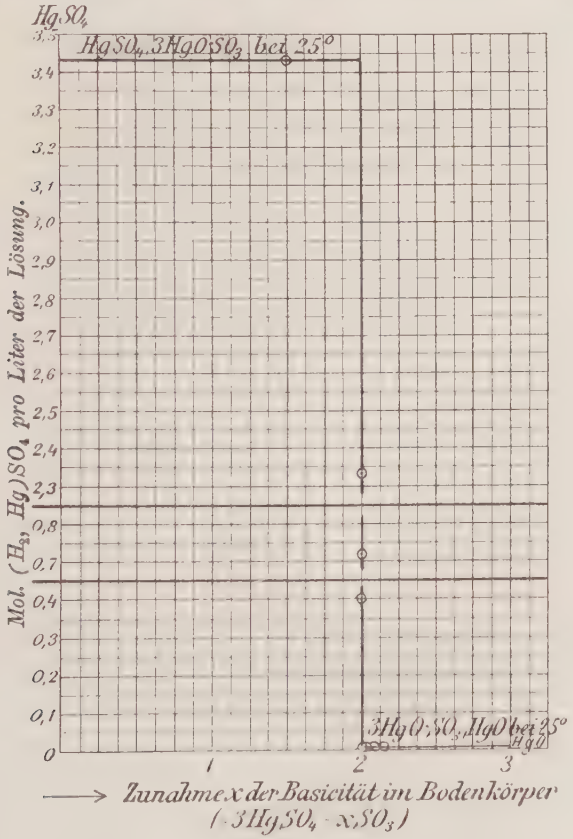

Fig. 3.

Mailhe[1] hat beobachtet, dafs dieses basische Salz $3HgO.SO_3$ sich auch aus HgO und einer $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung bildet. Diese Tat-

[1] *Compt. rend.* **132**, 1560.

sache zeigt uns, dafs die Konzentration der freien, aus $Fe_2(SO_4)_3$ durch Hydrolyse entstandenen H_2SO_4 mindestens ebenso stark ist, als diejenige, mit welcher der Turbith im Gleichgewichte steht, nämlich 0.00065[1].

Dieses Salz kann ebenso leicht aus HgO und H_2SO_4, wie auch durch Hydrolyse des Neutralsalzes dargestellt werden. Es ist nur erforderlich, HgO einige Tage lang mit einem Überschufs von H_2SO_4 zu schütteln, deren Konzentration so grofs ist, dafs das HgO vollständig in das basische Salz umgewandelt wird und die Konzentration der zurückbleibenden Mutterlauge zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen des neutralen (6.87 n.) und des basischen Salzes (0.00065) liegt.

Es wurden zwei Bestimmungen ausgeführt und zwar bei 25°.

Tabelle XIII.

Versuch	Gewicht des angewandt. gelben HgO	ccm der hinzugef. 6.20 n. $^1/_2H_2SO_4$	Schüttelzeit in Tagen	Analyse der Lösung nach Einstellung des Gleichgewichtes	
				Titer v. 1 ccm-Lsg. gegen $^1/_1$ n. KOH	g Hg in 1 ccm Lsg.
1	16.760 g	10.0	8	0.908	0.0175
2	10.050 g	10.0	8	3.50 3.54	0.1256

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers folgendermafsen:

Versuch 1. Hg = 82.2% resp. HgO = 88.7%
SO_3 = 11.3%
100.0%.

Versuch 2. Hg = 82.4% resp. HgO = 89.0%
SO_3 = 11.0%
100.0%.

Dieser letzte Wert stimmt genau überein mit dem Werte der theoretischen Formel $3HgO.SO_3$.

Die vollständige Umsetzung zwischen zwei festen Phasen bei Gegenwart einer flüssigen geht häufig aufserordentlich langsam

[1] Man könnte eventuell auf diese Art die Hydrolyse von Sulfaten bestimmen.

vor sich. Man sollte daher erwarten, dafs das basische Salz, welches durch Hydrolyse des Neutralsalzes hergestellt wurde, bei der Analyse etwas zu viel Säure, das aus HgO und Säure hergestellte Präparat jedoch etwas zu viel Hg zeigen sollte. Denn im ersten Falle werden unveränderte Neutralsalzteilchen durch einschliefsendes basisches Salz vor der Einwirkung des hydrolysierenden Wassers geschützt und im letzten Falle lagert sich das basische

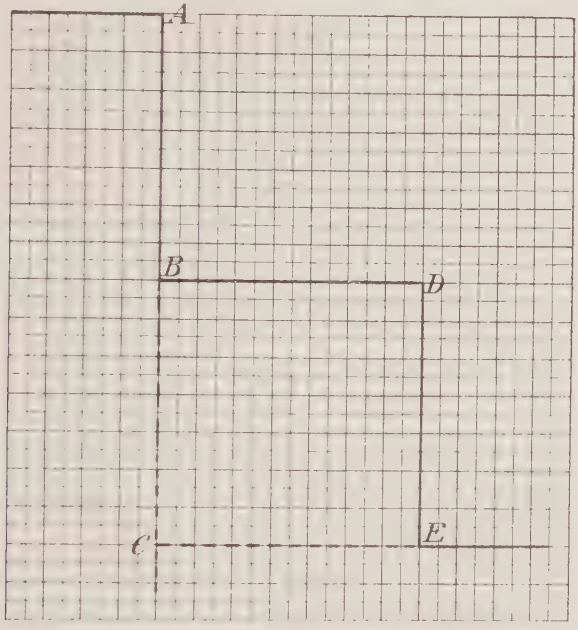

Fig. 4.

Salz als Schutzhülle um unveränderte HgO-Partikel. Unsere Resultate zeigen aber, dafs die angewendeten Methoden Produkte liefern, deren Analysen zwar nicht absolut übereinstimmen, welche aber praktisch als identisch zu betrachten sind.

Eine sehr interessante Tatsache, welche sich aus sämtlichen vorhergehenden Tabellen und Kurven ergibt, ist die aufserordentlich geringe Löslichkeit der basischen Salze im Vergleich zu den neutralen.

Im Vorhergehenden wurden für die isolierten basischen Salze Formeln aufgestellt. Ferner ergab sich, dafs die Hydrolyse sämtlicher bisher behandelter Neutralsalze in zwei wohldefinierten Stufen

vor sich geht und dafs ferner basische Salze von allen möglichen Zusammensetzungen nicht existieren.

Weiter wurde gezeigt, dafs ein Salz in einem labilen Zustande sich befinden kann mit einer Säure, deren Konzentration geringer ist als die Gleichgewichtskonzentration. So ist es nicht ausgeschlossen, dafs wir gewisse Stufen der Kurve überschreiten können und uns auf dem labilen Teile bewegen. Wir können eventuell so weit kommen, dafs an Stelle der zu erwartenden Phase eine neue auftritt.

Diese Möglichkeit wird durch Figur 4 erläutert. Beim Auftreten von labilen Zuständen bewegen wir uns nicht mehr auf der Kurve der stabilen Zustände *A B D E* sondern von *B* an über *C* nach *E*, wo in *C* die neue Phase auftritt.

Die bisher gegebenen Daten entsprechen nur neutralen und basischen Salzen. Die Möglichkeit der Bildung saurer Salze ist jedoch nicht ausgeschlossen. Wenn man das Quecksilber, welches in der Lösung vorhanden ist, auf die Formel des säurereichsten am Boden liegenden Salzes zurückführt, so bleibt der Quecksilbergehalt in allen Fällen unter der Äquivalenz mit der Säure. Es ist also stets freie Säure vorhanden, und je konzentrierter die anwesende freie Säure ist, desto saurer ist auch das Salz, welches sich als Bodenkörper mit der Lösung im Gleichgewicht befindet. Man erkennt also hieraus die Richtung, in welcher die Existenzbedingungen saurer Salze zu suchen sind.

d) HgF_2.

Quecksilberfluorid bildet kein basisches Salz.

Die Versuche, welche mit H_2F_2 ausgeführt wurden, waren etwas mit Schwierigkeiten verknüpft, da Glasgefäfse nicht anwendbar sind. Für Versuche mit verdünnter H_2F_2 genügten Guttaperchaflaschen, während bei starker Säure eine 100 ccm Platinflasche benutzt wurde. Die verwendeten Pipetten waren mit Bienenwachs überzogen und dann kalibriert. Alle Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

Jaeger[1] hat im hiesigen Laboratorium gefunden, dafs die Löslichkeit des HgO in verdünnter H_2F_2 proportional der Säurekonzentration ist.

Er gibt folgende Tabelle:

[1] *Z. anorg. Chem.* **27**, 25.

Titer HF	enthielten in 9.6 ccm gelöst Hg in g	Auf 1000 ccm Lösungsflüssigkeit g-Atome Hg		berechnet[1] / gefunden
		gefunden	berechnet[1]	
0.12	0.0242	0.01258	0.06	4.8
0.24	0.0475	0.0247	0.12	4.9
0.54	0.1210	0.0629	0.285	4.5
1.11	0.2247	0.1168	0.555	4.8
2.17	0.4976	0.2586	1.085	4.2

Zur Feststellung der Hydrolyse wurden 18.7 g HgF_2 acht Tage lang mit 80 ccm Wasser geschüttelt.

Tabelle XIV.

Titer H_2F_2	enthielten in 9.6 ccm gelöst Hg in g	g-Atome Hg pro Liter		berechnet[1] / gefunden
		gefunden	berechnet[1]	
1.137 (ber.)	0.2297	0.1197	0.5685	4.7

[1] Unter der Annahme, dafs HgO äquivalent H_2F_2 sein sollte.

Der letzte Wert, welchen Jaeger in seiner Tabelle gibt, entspricht nur scheinbar einem Gleichgewicht. Ich habe bei meinen Versuchen gefunden, dafs dieses bei verdünnter H_2F_2 sehr leicht vorkommt.

Die HgO-Körner bedecken sich mit einer HgF_2-Schicht, welche die fernere Einwirkung der Säure verhindert. Eine verdünnte H_2F_2 z. B., welche drei Tage lang mit einem Überschufs von HgO geschüttelt worden war, zeigte den Titer 1.283 n. gegen KOH. Nach längerem mehrtägigem Schütteln war er nur bis auf 1.257 n. herabgegangen. Es war immer noch im Verhältnis zu dem vorhandenen HgO zuviel Säure in der Lösung.

Die Langsamkeit dieser Reaktion:

$$HgO + H_2F_2 \rightleftharpoons HgF_2 + H_2O$$

aber wurde umgangen, indem von Zeit zu Zeit etwas frisches HgO hinzugegeben wurde. Eine sehr hoch konzentrierte H_2F_2 wurde untersucht, weil nach Analogie mit den anderen Salzen ein basisches Salz erwartet wurde. Nach jedem Zusatz von HgO wurde die Lösung analysiert, so dafs man gleichzeitig die Löslichkeit von HgF_2 in H_2F_2 erhält.

Tabelle XV.

Nummer	ccm konz. H_2F_2	ccm H_2O	g gelbes HgO	Schüttelzeit in Tagen	ccm z. Analyse herausgenommen	Rest in ccm	n	Hg	g-Atome Hg pro Liter		ber.[1] / gef.
									gef.	ber.[1]	
1	20	20	0	—	3.48	36.52	11.82 11.72	0.0000	0	0	—
2	0	0	19.37	3	5.22	31.30	9.60 9.59	0.1472	0.736	4.80	6.5
3	0	0	5.60	1	3.48	27.82	8.60 8.60	0.1365	0.6825	4.30	6.3
4	0	0	5.60	3	3.48	24.34	7.63 7.64	0.1252	0.6265	3.82	6.1
5	0	0	11.20	2	3.48	20.86	5.02 4.97	0.0885 0.0875	0.440	2.50	5.7
	Nachdem die Flasche von neuem gereinigt und getrocknet war, wurde sie beschickt mit										
6	13.6	46.0	0	—	3.48	56.12	5.39	—			
7	0	0	11.3	1	1.74	54.38	4.44	—			
8	0	0	11.3	1	1.74	52.64	3.24	—			
9	0	0	11.5	1	3.48	49.16	2.048	0.04045	0.2022	1.02	5.0
10	0	0	7.8	2	3.48	45.68	1.309	0.02770	0.1385	0.65	4.7
11	0	0	5.1	1	5.22	40.46	1.148	0.02456	0.1227	0.57	4.7

[1] Unter der Annahme, dafs HgO äquivalent H_2F_2 sein sollte.

Aus Nr. 11 ersehen wir, dafs, obwohl eine grofse Menge HgO zugesetzt worden war, die H_2F_2-Konzentration nur sehr wenig abgenommen hat, und dafs der Wert sehr nahe bei demjenigen liegt, welcher durch Hydrolyse von HgF_2 resultiert.

Es ist augenscheinlich, dafs in diesem Punkte HgO und HgF_2 nebeneinander als Bodenkörper im Gleichgewichte sind. Jede Verdünnung der Lösung bewirkt eine Zunahme der HgO-Menge, während durch Zusatz von H_2F_2 die HgF_2-Menge anwächst.

Es ist vorher gezeigt worden, dafs bei der Hydrolyse der Neutralsalze $HgCrO_4$, $Hg(NO_3)_2$, $HgSO_4$ die Lösung solange eine konstante Zusammensetzung hat, als zwei feste Phasen am Boden liegen. Verschwindet eine feste Phase, z. B. wenn das Neutralsalz völlig hydrolysiert ist, so nimmt der Gehalt an Hg und Säure proportional der Verdünnung ab, bis eine neue Phase erscheint. Von diesem Punkte an bleibt der Gleichgewichtswert der Lösungskonzentration während der Verdünnung wieder so lange konstant, bis

eine dieser festen Phasen aufgezehrt ist, von wo an wiederum das Hg, ebenso wie die Säure proportional der Verdünnung bis zur Konzentration O, resp. der Löslichkeit des HgO, abnimmt.

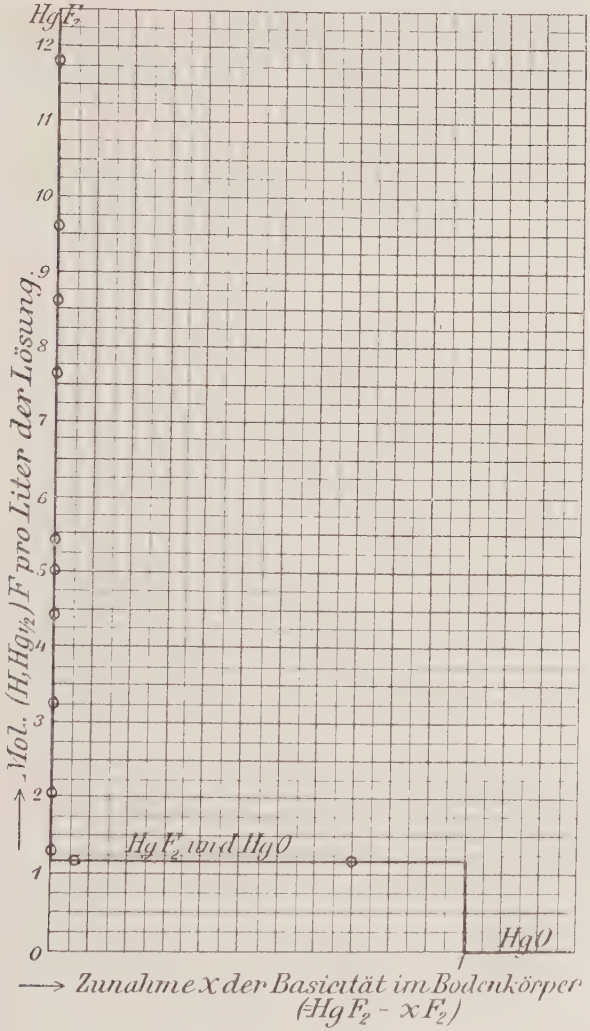

Fig. 5.

Dieselben Erscheinungen sehen wir auch bei HgF_2, nur dafs die mittlere Stufe ausfällt, weil — wenigstens bei 25° — kein basisches Salz existiert, wie uns auch Figur 5 zeigt.

Man sieht, dafs bei verdünnten H_2F_2-Lösungen das Verhältnis

$\frac{\text{berechnet}}{\text{gefunden}}$ der Löslichkeiten von HgO und HgF_2 gleich ist. Bei starken Säurelösungen hingegen ist die Abweichung von der Konstanten ziemlich grofs, weil hier wie bei starken Elektrolyten im allgemeinen das Massenwirkungsgesetz nicht streng gilt. Denn das relative Lösungsvermögen der Säure nimmt mit steigender Konzentration ab. Diese Tatsachen werden durch folgende Figur übersichtlich dargestellt.

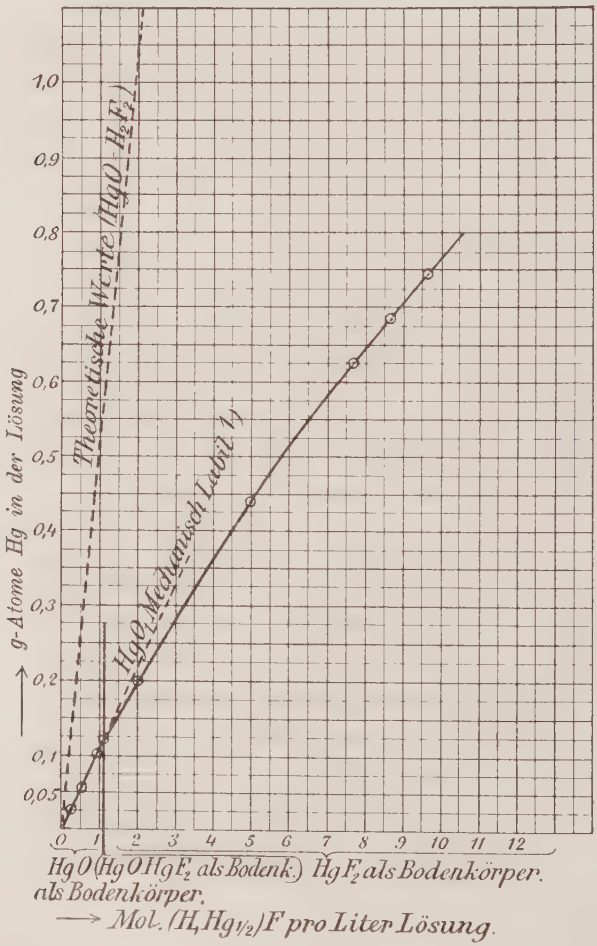

Fig. 6.

HgF_2 kann links von der im Punkte A errichteten Vertikalen nur in labiler Form existieren, z. B. bei plötzlicher sehr starker

Verdünnung der Lösung. HgO kann rechts von dieser Linie nur in mechanisch labilem[1] Zustande vorkommen.

II. Merkuro-Salze.

Zwischen den Fähigkeiten der Merkuro- und der Merkurisalze, basische Salze zu bilden, scheint keine Beziehung zu existieren. Während die von mir untersuchten Merkurisalze höchstens ein basisches Salz lieferten, kann dasselbe von den Merkurosalzen nicht gesagt werden. Die nachstehenden Versuche wurden sämtlich bei 25° ausgeführt.

a) $HgNO_3$.

Als Ausgangsmaterial zu diesen Versuchen wurde Kahlbaum-sches Merkuronitrat benutzt.

Eine Analyse ergab folgende Werte:

Gefunden:	Berechnet für $HgNO_3.H_2O$:
Hg 71.5%	71.44%

81.1 g des eben analysierten Salzes wurden in eine 100 ccm Flasche hineingewogen und, wie oben, untersucht. Die ausgeführten Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XVI.

Nr.	W	t	G	R		n	m	Hg	Hg′	q $Hg_2O : N_2O_5$	
1	50	30	45	10[2]	Lsg. k.	2.960 2.950	2.955	0.4314 0.4286	2.150	5 : 3.7	2 feste Phas. am Boden
2	50	2	5	55	Lsg. variab.	1.357 1.355	1.356	0.1846 —	0.923	5 : 3	1 feste Phase am Boden
3	0	10	50	5		1.350	1.350	0.1888 0.1884	0.943	5 : 3	
4	80	3	70	15	L. k.	0.2934 0.2926	0.2930	0.0479 0.0478	0.239	5 : 2.7	2 feste Phas. am Boden (?)

[1] Unter „Mechanisch labil“ verstehe ich den labilen Zustand, dessen Umwandlung in den stabilen durch mechanische Hindernisse verzögert wird. Vergl. hierzu die Einwirkung von H_2F_2 auf HgO S. 27.

[2] Hier ist das Kristallwasser des Salzes (5 ccm) miteingerechnet.

Tabelle XVI (Fortsetzung).

Nr.	W	t	G	R	n	m	Hg	Hg′	q $Hg_2O : N_2O_5$	
					Lösg. variab.				2	: 1 — 1 feste Phase am Boden
5	100	2	110	5	0.1574 0.1584	0.1579	0.02641 0.02645	0.1321	5	: 2.5
6	100	3	90	15	Lösung konstant ↑ 0.1081 0.1120	0.1100	0.01595 0.01585	0.0795	5	: ⟨3,⟩$^5/_3$
7	50	2	5	60	0.0765	0.0765	—	—	5	: ⟨3,⟩$^5/_3$
8	0	6	55	5	0.1101 0.1107	0.1102	0.01696	0.0848	5	: ⟨3,⟩$^5/_3$
9	50	2	5	50	0.0945	0.0945	—	—	5	: ⟨3,⟩$^5/_3$
10	0	7	5	45	0.1054	0.1054	—	—	5	: ⟨3,⟩$^5/_3$
11	0	12	40	5	↑ 0.1064	0.1064	0.01559	0.0779	5	: ⟨3,⟩$^5/_3$ — ↑ 2 feste Phasen am Boden in wechselndem Mengenverhältnis ↑
12	100	4	25	80	L. variabel 0.0068	0.0068	—	—	5	: $^5/_3$ — 1 feste Phase am Boden
13	0	6	80	0	0.0070 0.0068	0.0069	—	—	5	: $^5/_3$
14	100	7	100	0	Lsg. konst. 0.0017 0.0017	0.0017	—	—	5	: ⟨$^5/_3$,⟩0 — 2 feste Phas. am Boden i. wechs. Mengenverh.
15	100	7	75		0.0015 0.0016	0.0016	—	—	5	: ⟨$^5/_3$,⟩0

Eine gewisse Menge $HgNO_3.H_2O$ wurde in sehr wenig verdünnter HNO_3 gelöst und durch einen Überschufs von starker KOH ausgefällt. Der schwarze Hg_2O-Niederschlag wurde solange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis er keine alkalische Reaktion mehr gab. Dann wurde er an der Luft getrocknet und als Ausgangsmaterial bei der Bereitung der basischen Salze durch HNO_3 benützt. Die Daten und Resultate sind folgende.

(Siehe Tabelle XVII, S. 35.)

Diese Resultate stimmen ganz gut mit denjenigen überein, welche durch Hydrolyse des Neutralsalzes erhalten sind.

Nach Beendigung der Versuche 3 und 13 in Tabelle XVI wurde vom Bodenkörper eine gewisse Menge A, resp. B herausgenommen, zwischen Fliefspapier abgepreſst und dann mehrere Tage lang in einem warmen Zimmer getrocknet. A ist ein weifses Salz, während B eine gelblich-grüne Farbe besitzt.

Tabelle XVII.

Versuch	Gewicht des angew. Hg_2O in g	ccm der hinzugef. 3.2 n. HNO_3	W	t	G	R		n	m	Hg	Hg′	q $Hg_2O : N_2O_5$	
A_1	35.85	20	0	7	10	10	Lsg. konst.	0.105	0.105	0.01822	0.0911	5	$: \langle 3, \rangle^{5}/_{3}$ 2 feste Phas. am Boden i. wechs. Mengenverh.
A_2	0	0	15	14	10	15		0.104	0.105	0.0184	0.0920	5	$: \langle 3, \rangle^{5}/_{3}$
A_3	0	0	0	7	5	10		0.0975	0.975	—	—	5	$: \langle 3, \rangle^{5}/_{3}$
B_1	25.1	10	0	7	5	5	Lsg. kst.	0.0018	0.0018	—	—	5	$: \langle {}^{5}/_{3}, \rangle 0$ 2 feste Phas. am Boden i. wechs. Mengenverh.
B_2	0	0	100	3	50	55		0.0015	0.0015	—	—	5	$: \langle {}^{5}/_{3}, \rangle 0$

Die Analyse dieser Salze ergab die Werte:

	Salz A:		Salz B:	
Hg	81.8	81.9 %	86.15	86.2 %

Ein qualitativer Versuch im einseitig geschlossenen Röhrchen ergab bei beiden Salzen die Anwesenheit einer nicht unbeträchtlichen Menge H_2O, trotzdem die Substanzen vollständig trocken zu sein scheinen. Bei einem Versuch, dieses H_2O direkt durch Erhitzung im Luftbade bei 90° zu bestimmen, trat eine merkliche Zersetzung ein.

	Gewichtsabnahme von A	von B
Nach 2 Stunden	2 %	3 %
„ 6 „	3 %	4 %
„ 20 „	5 %	7 %
„ 40 „		8 %

Wie man aus den Tabellen ersieht, sind diese Salze sehr wenig hydrolysiert, so dafs die Bestimmung des NO_3 durch Titration, besonders bei B, sehr unzuverlässig ist und sehr viel Zeit braucht, ehe die Lauge die Zersetzung des Salzes herbeiführt.

Eine Portion des Salzes A wurde drei Stunden lang erhitzt und dann analysiert.

	I	II
Hg	83.8	84.0 %
NO_3		15 %

Das wasserhaltige weifse Salz entspricht einer Verbindung $5Hg_2O.3N_2O_5.2H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	81.9 %	81.9 %
NO_3	15.25 %	
H_2O	1.48 %.	

Beim Erhitzen verändert das Salz unter Wasserverlust seine Farbe in Gelb und entspricht dann der Formel: $5Hg_2O.3N_2O_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	83.3	83.9
NO_3	15.45	15.

Die kleine Differenz rührt wahrscheinlich von einer Verdampfung während des Erhitzens her.

Dem gelblich-grünen Salze möchte ich nach der Analyse die Formel $3Hg_2O.N_2O_5.2H_2O$ zuschreiben.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	86.2 %	86.15 %
H_2O	2.59 %	

Aus Tabelle XVI ersieht man übrigens, dafs der Titer von NO_3 nicht mehr im Verhältnis zur Verdünnung abnimmt, wie dies bei den bisher untersuchten Salzen der Fall war.

In Form einer Kurve stellen sich die Resultate dieser Tabelle folgendermafsen dar. (Siehe Figur 7, Seite 37.)

Die wahrscheinlichste Erklärung dafür, dafs die Lösungskonzentration nicht proportional der Verdünnung variiert, ist die, dafs ein anderes basisches Salz auftritt, welches jedoch nicht isoliert wurde. Tatsächlich ergibt sich aus meinen Notizen, dafs der Bodenkörper zwischen 4 und 5 eine dunklere Farbe annahm. Die Zusammensetzung eines derartigen Salzes läfst sich aus der Verdünnung zu $2Hg_2O.N_2O_5$ berechnen.

Die basischen Salze, welche $HgNO_3$ zu bilden vermag, sind hiermit wahrscheinlich noch nicht erschöpft. Denn es zeigte sich, dafs bei anderen Temperaturen noch andere basische Salze existieren können. Wenn z. B. die Hydrolyse bei 12° stattfindet, so erhält man ein Salz von hellgelber Farbe. Seine Zusammensetzung liegt zwischen $2Hg_2O.N_2O_5$ und $3Hg_2O.N_2O_5$. Da es nicht isoliert wurde, so konnte seine Formel nicht bestimmt werden. Sein Existenzgebiet liegt unter 25°.

Die Merkuronitrate, die danach bei 25° existieren, sind also bisher folgende:

1. $HgNO_3.H_2O$, farblose, grofse Kristalle.
2. $5Hg_2O.3N_2O_5.2H_2O$, weifses Pulver.
3. $3Hg_2O.N_2O_5$, schmutzig weifs (Existenz unsicher).
4. $3Hg_2O.N_2O_5.2H_2O$, gelblichgrün (Existenz sicher, Formel unsicher.

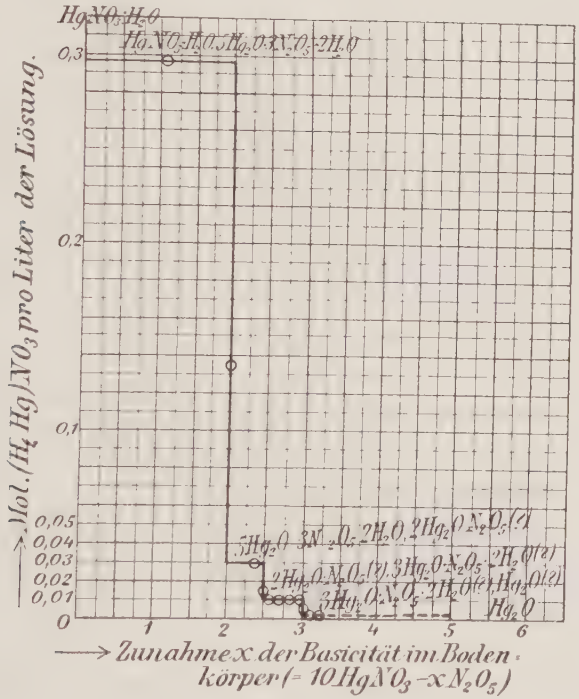

Fig. 7.

b) Hg_2SO_4.

Mit diesem Salze hat schon M. Gouy[1] gearbeitet und folgende Tabelle rührt von ihm her.

10 g Hg_2SO_4 wurden mehrere Stunden lang mit 500 ccm H_2O, das öfters erneuert wurde, bei 15—20° geschüttelt.

[1] *Compt. rend.* **130**, 1399.

Nr.	g SO_3 pro Liter	m[1]	g Hg pro Liter	q Hg_2O : SO_3	
1	0.176	0.0022	0.465	2 : <2,>1	2 feste Phasen am Boden in wechselnd. Mengenverhältnis
3	0.170	0.0021	0.430	2 : <2,>1	
5	0.166	0.0021	0.435	2 : <2,>1	
6	0.163	0.0021	0.410	2 : <2,>1	
8	0.160	0.0020	0.415	2 : <2,>1	
9	0.157	0.0020	0.425	2 : <2,>1	
10	0.160	0.0020	0.410	2 : <2,>1	
11	0.152	0.0019	0.395	2 : 1	1 feste Phase am Boden
12	0.127	0.0016	0.345	2 : 1	
13	0.073	0.0009	0.185	2 : 1	
14	0.007	0.00009	0.047	2 : 1	
15	0.005	0.00006	0.037	2 : <1,>0	2 feste Phasen am Boden in wechselndem Mengenverhältn.
16	0.003	0.00003	0.033	2 : <1,>0	
17	0.005	0.00006	0.036	2 : <1,>0	

Lösung konstant | Lsg. variabel | Lsg. konst.

[1] Von mir berechnet.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs zwischen dem Neutralsalze und dem von Gouy beschriebenen $Hg_2O.Hg_2SO_4.H_2O$ kein anderes basisches Salz existiert.

Da aber in Analogie mit den Merkuronitraten angenommen werden konnte, dafs auch mehrere basische Sulfate existieren, so wurden folgende Versuche gemacht.

Tabelle XVIII.

Versuch	Gewicht d. angew. Hg_2O in g	ccm der hinzugef. 3.1 n. $^1/_2 H_2SO_4$	W	t	n	m	q $Hg_2O : SO_3$	
A	32.85	25	0	8	0.54	0.00027	2 : 0.9	2 feste Phasen am Boden in wechselndem Mengenverhältnis
B_1	39.4	15	15	8	0.57	0.00028	2 : 0.3	
B_2	0	0	100	7	0.54	0.00028	2 : 0.3	
C_1	52.5	15	15	8	—	—	2 : 0.2	
C_2	0	0	75		0.58	0.00029	2 : 0.2	

Diese Tabelle bestätigt nochmals, dafs kein anderes basisches Merkurosulfat existiert und dafs die Hydrolyse des Hg_2SO_4 der-

jenigen der Merkurisalze, ähnlich ist und wie bei diesen in zwei Stufen verläuft, welche durch folgende Figur dargestellt werden.

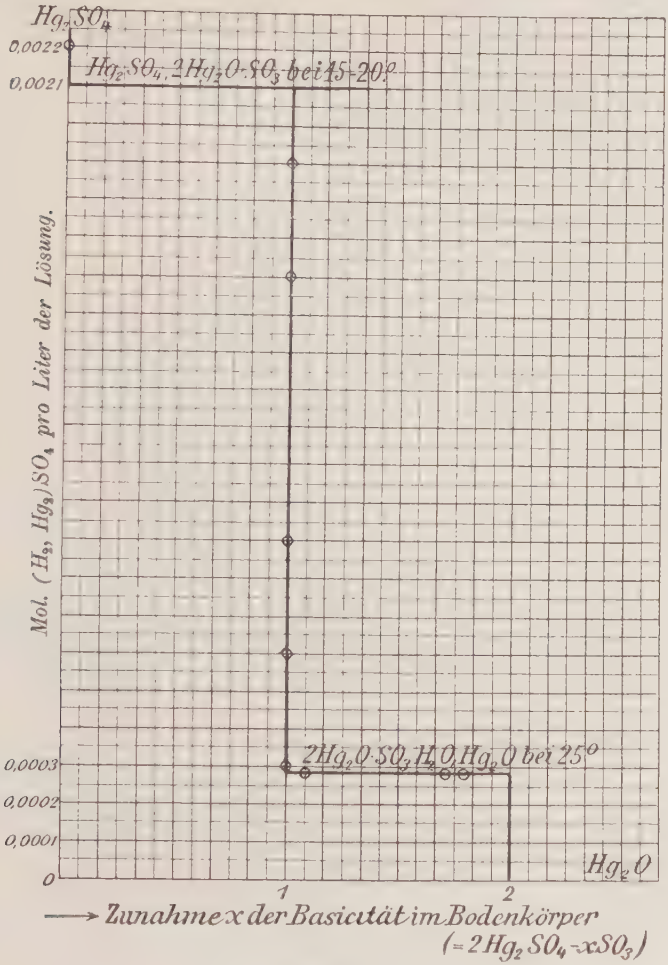

Fig. 8.

Zusammenfassung.

1. Die Hydrolyse der Quecksilbersalze, $HgCrO_4$, $Hg(NO_3)_2$, $HgSO_4$, $HgNO_3$, Hg_2SO_3 führt zuerst zu basischen Salzen, dann zum Oxyd, HgF_2 wird direkt in $HgO + H_2F_2$ hydrolysiert.

2. Die einzelnen Salze erfordern im Einklang mit der Phasenregel für ihren Bestand eine Minimalkonzentration der hydrolytisch abgespaltenen Säure, deren Kenntnis die Reindarstellung der Individuen ermöglicht.

Es wurden die folgenden Säureminimalkonzentrationen in Äquivalent-Normalität ermittelt:

1. $HgCrO_4$: 1.41 (50°)
   $3HgO.CrO_3$: 0.00026 (50°).
2. $Hg(NO_3)_2.H_2O$: 18.72 (25°)
   $3HgO.N_2O_5$: 0.159 (25°).
3. $HgSO_4$: 6.87 (25°)
   $3HgO.SO_3$: 0.0013 (25°).
4. HgF_2 : 1.14 (25°).
5. $HgNO_3.H_2O$: 2.95 (25°)
   $5Hg_2O.3N_2O_5.2H_2O$: ca. 0.293 (25°)
   $2Hg_2O.N_2O_5$ (?) : 0.110 (25°)
   $3Hg_2O.N_2O_5.2H_2O$ (?) : 0.0017 (25°).
6. Hg_2SO_4 : 0.0042 (25°)
   $2Hg_2O.SO_3.H_2O$: 0.00056 (25°).

Alle diese basischen Salze erfordern also zu ihrer Bildung und Existenz saure Lösungen.

3. Die phasentheoretische Untersuchung hat gezeigt, dafs lediglich die angeführten basischen Salze zwischen Neutralsalz und Oxyd bestehen und dafs die in der Literatur angeführten weiteren Salze nur Gemische zweier Individuen in undefiniertem Verhältnisse sind.

4. Die Hydrolyse der Merkurisalze ist erheblich gröfser als die der Merkurosalze, wie es auch mit der Elektroaffinitätsdifferenz der beiden Kationen übereinstimmt. Die Hydrolyse des Merkuronitrats verläuft komplizierter als die des Merkurinitrats.

5. Das vollständige Gleichgewicht zweier benachbarter Hydrolysenstufen kann zur Erzeugung konstanter, nur von der Temperatur abhängiger Säurekonzentrationen benutzt werden.

Ich ergreife an dieser Stelle mit Vergnügen die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor R. Abegg, für die Anregung zu dieser Arbeit und für das während der Ausführung derselben mir stets freundlichst zuteil gewordene Interesse, sowie für seine vielen guten Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Thesen.

1. In den konstanten galvanischen Elementen herrscht kein wirkliches Gleichgewicht, so dafs die Phasentheorie hier nur unter gewissen Einschränkungen gültig ist.

2. Die in H_2O gelösten Bichromate bestehen zu einem erheblichen Betrag aus Monochromat und freier Chromsäure.

3. Die im Jahre 1902 auf Martinique beobachteten Kraterbildungen sind mit Ausnahme des Mont Pelé selbst auf sekundäre Ursachen zurückzuführen.

Lebenslauf.

Ich, Alvin Joseph Cox, evangelischer Konfession, bin zu Lawrence (Kansas U.S.A.) geboren. Den ersten Schulunterricht erhielt ich in meiner Vaterstadt und später in San Jose, Californien. Darauf besuchte ich das Privatgymnasium „Academic Departement of the University of the Pacific“ und dann das Gymnasium zu Tulare, Californien, und verliefs die „High School“ dieser Stadt Pfingsten 1893 mit dem Zeugnis der Reife. Nach einiger Zeit liefs ich mich an der Leland Stanford Junior University zu Palo Alto (Californien) immatrikulieren, wo ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie widmete. Im Jahre 1901 promovierte ich dortselbst mit dem Grad „Bachelor of Arts“ und im Jahre 1902 mit dem Grad „Master of Arts“.

Ich war im Jahre 1899—1900 und 1900—1901 als Assistent für Chemie und im Jahre 1901—1902 als „Instructor“ für analytische Chemie an dieser Universität beschäftigt.

Im Juni 1902 ging ich nach Deutschland. Den Sommer verbrachte ich im Ostwaldschen Institut in Leipzig und im Oktober kam ich nach Breslau und arbeitete in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität.

Am 18. Mai 1904 bestand ich das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Kollegien und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Allardice, Baumgartner, Branner, Cox, Frech, Green, Jordan, Ladenburg, Lenox, Luther, O. E. Meyer, Richardson †, Sanford, Smith, Stillmann, Young.

Ihnen allen sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Meine bisherigen wissenschaftlichen Publikationen sind folgende:

„On Certain Factors Influencing the Precipitation of Calcium and Magnesium by Sodium Carbonate,“ (in Gemeinschaft mit Prof. Dr. J. M. Stillman). Jour. Am. Chem. Soc. Vol. **XXV**, (1903), 732.

„Über die Löslichkeitsverhältnisse einiger schwerlöslicher Silbersalze“ (in Gemeinschaft mit Prof. Dr. R. Abegg), Zeit. für physikalische Chemie **46**, (1903), 1.

„Das Gleichgewicht Bichromat, Chromat und Chromsäure“ (in Gemeinschaft mit Prof. Dr. R. Abegg). Sie befindet sich bei der Ztschr. f. physik. Chem. im Druck.